

DOI: 10.11949/0438-1157.20251266

## 饱和气液相密度关联外推的新通用对比态方程

卿康<sup>1</sup>, 汪尔奇<sup>1</sup>, 杨震<sup>1</sup>, 段远源<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室, 二氧化碳资源化利用与减排技术北京市重点实验室, 北京 100084;  
<sup>2</sup>西南联合研究生院, 云南昆明 650092)

**摘要:** 饱和密度是流体物质在气液相平衡时的重要热物性参数, 在热力循环及化工过程中被广泛应用, 但实验数据往往有限且离散, 因此, 建立能够准确关联数据并能够可靠外推的饱和密度方程具有重要意义。基于饱和密度与饱和蒸气压的热力学特征相似性, 此前提出的饱和蒸气压方程可推广至饱和密度, 并以32种物质为对象与Zhang方程和Wagner型方程比较分析后证明, 在关联性能上, 新方程与Zhang方程和Wagner型方程偏差量级相当, 足以在测量不确定度范围内关联实验数据; 而在外推性能上, 新方程总体优于Zhang方程和Wagner型方程, 外推趋势更为稳定准确。如在外推拟合中将新方程部分参数固定后, 外推趋势稳定性及准确性可进一步提升。

**关键词:** 热力学性质; 气液平衡; 模型; 预测; 饱和密度; Wagner型方程

中图分类号: TK 12; TK 123

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 05-2413-11

## New universal corresponding state equation for correlation and extrapolation of saturated vapor–liquid density

QING Kang<sup>1</sup>, WANG Erqi<sup>1</sup>, YANG Zhen<sup>1</sup>, DUAN Yuanyuan<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Beijing Key Laboratory of CO<sub>2</sub> Utilization and Reduction Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; <sup>2</sup>Southwest United Graduate School, Kunming 650092, Yunnan, China)

**Abstract:** Saturated density, a key thermophysical property of fluids at vapor–liquid equilibrium, is widely used in power cycles and chemical processes. However, experimental data of saturated density are often scarce and scattered; consequently, developing a correlation equation that accurately reproduces existing measurements while providing reliable extrapolation is essential. In this work, based on the thermodynamic similarity between saturated density and saturated vapor pressure, the previously proposed three–parameter saturated vapor pressure equation is extended to saturated density. The functional form is preserved, ensuring positive density and correct limiting behavior toward the critical point and triple point. Using thirty–two substances that possess abundant experimental data, the new equation is compared with the Zhang equation and Wagner equation. The results demonstrate that, with respect to correlation, the deviations of the new equation are of the same magnitude as those of the Zhang

收稿日期: 2025-11-13 修回日期: 2026-01-07

通信作者: 段远源(1971—), 男, 博士, 教授, yyduan@tsinghua.edu.cn

第一作者: 卿康(2001—), 男, 博士研究生, qk23@mails.tsinghua.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB4102201); 云南省西南联合研究生院科技专项基金项目(202302A0370018); 清华大学–山西清洁能源研究院创新种子基金项目

引用本文: 卿康, 汪尔奇, 杨震, 段远源. 饱和气液相密度关联外推的新通用对比态方程[J]. 化工学报, 2026, 77(5): 2413–2423

**Citation:** QING Kang, WANG Erqi, YANG Zhen, DUAN Yuanyuan. New universal corresponding state equation for correlation and extrapolation of saturated vapor–liquid density[J]. CIESC Journal, 2026, 77(5): 2413–2423

equation and Wagner equation and lie within the reported experimental uncertainties. In terms of extrapolation, the new equation is superior to or equivalent to the Zhang equation and Wagner equation, exhibiting a more stable and accurate extrapolation trend. Further improvement in the stability and accuracy of the extrapolation trend can be achieved by fixing some parameters of the new equation during extrapolation fitting.

**Keywords:** thermodynamics properties; vapor-liquid equilibrium; model; prediction; saturated density; Wagner equation

## 引 言

饱和密度,包括饱和液相密度和饱和气相密度,与饱和蒸气压同属物质在气液相平衡时的饱和性质,是流体物质最基础的热物性之一,在热力循环设计<sup>[1-3]</sup>、热力学实验与理论研究<sup>[4-5]</sup>及化工过程<sup>[6]</sup>等领域中被广泛使用,如在换热器传热传质过程中计算 Weber、Reynolds 等无量纲数<sup>[7]</sup>、在流体状态方程研究中用于构建及评价状态方程性能<sup>[8]</sup>。已有实验研究中测量了大量物质的饱和密度,为该性质应用提供了基础数据支撑,但实验数据点离散,同时受限于设备精度、物质特性及临界区强涨落等因素,实验数据通常仅覆盖有限温区,难以自三相点连续延伸至临界点<sup>[9]</sup>。因此,由有限数据建立可准确关联与外推、便于实际应用的饱和密度方程具有重要意义。

现有计算饱和密度的方程可分为两类,一类为以 SRK<sup>[10]</sup>、PR<sup>[11]</sup>等立方型方程、亥姆霍兹多参数状态方程<sup>[12]</sup>及基于统计缔合理论的 PC-SAFT 方程<sup>[8]</sup>为代表的状态方程,通过气液平衡迭代间接求解饱和密度。该方法物理框架完整,可同时计算预测饱和蒸气压等多种物性,但需迭代求解,计算负荷大,且存在方程适用于特定物质或热力学性质的局限,对饱和密度常存在系统偏差<sup>[13-14]</sup>。另一类为基于饱和密度物性规律或经验性尝试获得的专用显式方程,如基于临界点附近密度膨胀的渐近行为定律[式(1)]<sup>[15]</sup>与饱和密度共存曲线直径的直线方程[式(2)]<sup>[16-17]</sup>构建的 Campbell-Thodos 等<sup>[18]</sup>、Zhang 等<sup>[19]</sup>饱和液相密度方程[式(3)]:

$$\frac{\rho' - \rho''}{2\rho_c} = A\tau^\beta \quad (1)$$

$$\frac{\rho' + \rho''}{2\rho_c} = 1 + B\tau \quad (2)$$

$$\rho'_r = \frac{\rho'}{\rho_c} = 1 + A'\tau^{\beta'} + B'\tau \quad (3)$$

式中,  $T_r = T/T_c$ ,  $\rho'_r = \rho'/\rho_c$ ,  $\rho''_r = \rho''/\rho_c$ ,  $\tau = 1 - T_r$ ,  $T_c$ 、 $\rho'_c$ 、 $\rho''_c$  分别为对比温度、对比饱和液相密度和对比饱和气相密度,  $T_c$ 、 $\rho_c$ 、 $\rho'_c$ 、 $\rho''_c$  分别为临界温度、临界密

度、饱和液相密度和饱和气相密度,  $A$ 、 $B$  为与物质相关的拟合参数,  $\beta$  为由重整化群理论给出的普适性临界指数 0.326, 但 Zhang 等<sup>[19]</sup>指出将  $\beta$  也取为与物质相关的拟合参数可显著提升方程关联与外推性能,  $A'$ 、 $B'$ 、 $\beta'$  为适用于饱和液相密度的拟合参数, 下角标  $r$  表示对比态,  $c$  表示临界点, 上角标“'”表示饱和液相, “''”表示饱和气相。基于经验尝试获得显式方程有如 Kleinrahm 和 Wagner 在对甲烷实验数据关联中采用的多项式等[式(4)和式(5)]<sup>[20]</sup>:

$$\ln \rho'_r = \sum_i n'_i \tau^{t'_i} \quad (4)$$

$$\ln \rho''_r = \sum_i n''_i \tau^{t''_i} \quad (5)$$

式中,  $n'_i$ 、 $n''_i$  分别为饱和液相密度和饱和气相密度拟合参数,  $t'_i$ 、 $t''_i$  为人为选取的经验性常数, 下角标  $i$  表示方程系数编号, 式(4)和式(5)这类多项式与 Wagner 等<sup>[21]</sup>针对饱和蒸气压提出的关联方程类似, 可称为 Wagner 型方程。

饱和密度的专用显式方程无须迭代使用便捷、易嵌入工程软件, 但渐近行为定律在远离临界点时失效, 使得基于式(1)和式(2)的方程式(6)难以准确关联和外推预测越趋近于三相点越小的饱和气相密度<sup>[22]</sup>:

$$\rho''_r = \frac{\rho''}{\rho_c} = 1 - A''\tau^{\beta''} + B''\tau \quad (6)$$

式中,  $A''$ 、 $B''$ 、 $\beta''$  为适用于饱和气相密度的拟合参数, 由于饱和液相密度与饱和气相密度并非完全关于临界密度对称,  $A'$ 、 $B'$ 、 $\beta'$  与  $A''$ 、 $B''$ 、 $\beta''$  也并不相同。而经验性多项式式(4)和式(5)虽可凭四项式在实验不确定度内关联数据<sup>[23]</sup>, 但存在着指数组  $t'_i$ 、 $t''_i$  人为选取、参数冗余及过拟合风险, 外推预测性能差<sup>[24]</sup>。

本文基于饱和密度与饱和蒸气压的热力学特征相似性, 将此前提出的三拟合参数饱和蒸气压新方程<sup>[25]</sup>推广至饱和密度, 提出了一个形式简单、对饱和液相与气相密度通用、关联准确与外推稳定的饱和密度新方程, 并以 32 种具备较多实验数据的物质为对象, 与上述 Zhang 方程和 Wagner 型方程比较分析, 验证了新方程在关联与外推性能上的可靠性,

同时,基于方程拟合参数的作用区域分析,给出了进一步提升方程外推预测性能的参数固定方法。

## 1 饱和密度关联方程

### 1.1 新通用对比态关联方程

以氮为例的图1所示,饱和密度与饱和蒸气压在采用对比态原理无量纲化处理后随温度的变化曲线相似,存在如表1所示的数学约束( $p_r = p_s/p_c, p_s$ 为饱和蒸气压, $p_c$ 为临界压力)。其中, $p_r, 1/\rho'_r, \rho''_r$ 均随 $T_r$ 单调递增且斜率逐渐增大,故 $dp_r/dT_r, d(1/\rho'_r)/dT_r, d\rho''_r/dT_r, d^2p_r/dT_r^2, d^2(1/\rho'_r)/dT_r^2, d^2\rho''_r/dT_r^2$ 均大于0;在 $T_r$ 趋于1时,由物质饱和蒸气压特性 $dp_r/dT_r$ 趋于有限值<sup>[26]</sup>,依重整化群理论 $d^2p_r/dT_r^2$ 趋于无穷大,而 $1/\rho'_r, \rho''_r$ 在临界点附近服从密度的渐近行为定律, $d(1/\rho'_r)/dT_r, d\rho''_r/dT_r, d^2(1/\rho'_r)/dT_r^2, d^2\rho''_r/dT_r^2$ 趋于无穷大。

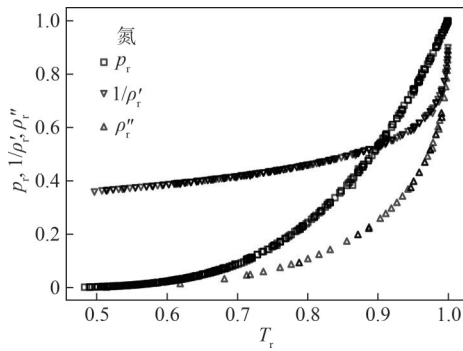


图1 氮的 $p_r, 1/\rho'_r, \rho''_r$ 随 $T_r$ 的变化曲线

Fig.1 The curve of nitrogen  $p_r, 1/\rho'_r, \rho''_r$  as a function of  $T_r$

比较 $p_r, 1/\rho'_r, \rho''_r$ 符合的数学约束,三者仅在三相点与临界点存在区别,而单点对曲线整体趋势影响有限,可通过拟合参数设置满足,因此,可采用相同的数学形式作为 $p_r, 1/\rho'_r, \rho''_r$ 三种饱和性质随 $T_r$ 变化曲线的通用关联方程,将此前提出的三拟合参数饱和

蒸气压新方程<sup>[25]</sup>推广至饱和密度有:

$$\frac{1}{\rho'_r} = T_r^{a'_d} e^{c'_d(1-T_r)^{b'_d}} \quad (7)$$

$$\rho''_r = T_r^{a''_d} e^{c''_d(1-T_r)^{b''_d}} \quad (8)$$

式中, $a'_d, b'_d, c'_d$ 为饱和液相密度倒数拟合参数, $a'', b'', c''$ 为饱和气相密度拟合参数,下角标d表示饱和和液相密度倒数。得益于方程数学形式的简洁,式(7)可变换为:

$$\rho'_r = T_r^{a'} e^{c'(1-T_r)^b} \quad (9)$$

式中, $a', b', c'$ 为饱和液相密度拟合参数, $a' = -a'_d, b' = b'_d, c' = -c'_d$ 。

### 1.2 方程拟合参数作用区域分析

对式(8)和式(9)取对数:

$$\ln \rho'_r = a' \ln T_r + c'(1-T_r)^b \quad (10)$$

$$\ln \rho''_r = a'' \ln T_r + c''(1-T_r)^{b''} \quad (11)$$

可得方程对数形式由 $\ln T_r$ 对数项、 $(1-T_r)$ 幂律项组合而成,在此前研究中已指出对于饱和蒸气压, $\ln T_r$ 对数项为高温区主导项,而 $(1-T_r)$ 幂律项为中低温区修正项<sup>[25]</sup>。但对于饱和密度,如以氮为例的图2所示,由于饱和密度随温度变化在临界点附近更为剧烈,与密度的临界渐近行为定律一致, $(1-T_r)$ 幂律项成为临界点附近高温区的主导项,其指数即参数 $b$ 与普通性临界指数 $\beta$ 相近,决定了饱和密度在临界点附近的变化速率,其系数即参数 $c$ 则是饱和密度曲线的主要“缩放因子”,决定了饱和密度整体的变化幅度,而 $\ln T_r$ 对数项主要在远离临界点的中低温区发挥作用,其系数即参数 $a$ 同时作用于饱和密度的变化幅度与变化速率,起到对参数 $c$ 调整使饱和密度曲线在三相点的极值(饱和液相密度为极大值,饱和气相密度为极小值)更贴合实际值的作用。其中对于 $\rho'_r$ ,如图2(a)所示 $(1-T_r)$ 幂律项基本足以描述 $\ln \rho'_r$ 随 $T_r$ 的变化, $\ln T_r$ 对数项直接作用较小,仅对整体调整使关联效果进一步提升,对于 $\rho''_r, (1-T_r)$ 幂律

表1 饱和蒸气压及饱和密度曲线的数学约束

Table 1 Mathematical constraints on saturated vapor pressure and saturated density curves

$T_r$	$p_r(T_r)$	$1/\rho'_r(T_r)$	$\rho''_r(T_r)$	$\frac{dp_r}{dT_r}$	$\frac{d(1/\rho'_r)}{dT_r}$	$\frac{d\rho''_r}{dT_r}$	$\frac{d^2p_r}{dT_r^2}$	$\frac{d^2(1/\rho'_r)}{dT_r^2}$	$\frac{d^2\rho''_r}{dT_r^2}$
$T_r \in (T_{tr}, 1)$	$p_r > 0$	$1/\rho'_r > 0$	$\rho''_r > 0$	$\frac{dp_r}{dT_r} > 0$	$\frac{d(1/\rho'_r)}{dT_r} > 0$	$\frac{d\rho''_r}{dT_r} > 0$	$\frac{d^2p_r}{dT_r^2} > 0$	$\frac{d^2(1/\rho'_r)}{dT_r^2} > 0$	$\frac{d^2\rho''_r}{dT_r^2} > 0$
$T_r \rightarrow T_{tr}$	$p_r \rightarrow p_{tr}$	$1/\rho'_r \rightarrow \rho_c/\rho'_c$	$\rho''_r \rightarrow \rho''_c/\rho_c$	$\frac{dp_r}{dT_r} > 0$	$\frac{d(1/\rho'_r)}{dT_r} > 0$	$\frac{d\rho''_r}{dT_r} > 0$	$\frac{d^2p_r}{dT_r^2} > 0$	$\frac{d^2(1/\rho'_r)}{dT_r^2} > 0$	$\frac{d^2\rho''_r}{dT_r^2} > 0$
$T_r \rightarrow 1$	$p_r \rightarrow 1$	$1/\rho'_r \rightarrow 1$	$\rho''_r \rightarrow 1$	$\frac{dp_r}{dT_r} \rightarrow \text{Finite}$	$\frac{d(1/\rho'_r)}{dT_r} \rightarrow \infty$	$\frac{d\rho''_r}{dT_r} \rightarrow \infty$	$\frac{d^2p_r}{dT_r^2} \rightarrow \infty$	$\frac{d^2(1/\rho'_r)}{dT_r^2} \rightarrow \infty$	$\frac{d^2\rho''_r}{dT_r^2} \rightarrow \infty$

注: $T_{tr}$ 为三相点对比温度, $p_{tr}$ 为三相点对比压力, $\rho'_c$ 为三相点液相密度, $\rho''_c$ 为三相点气相密度,下角标t表示三相点,下角标tr表示三相点对比态。

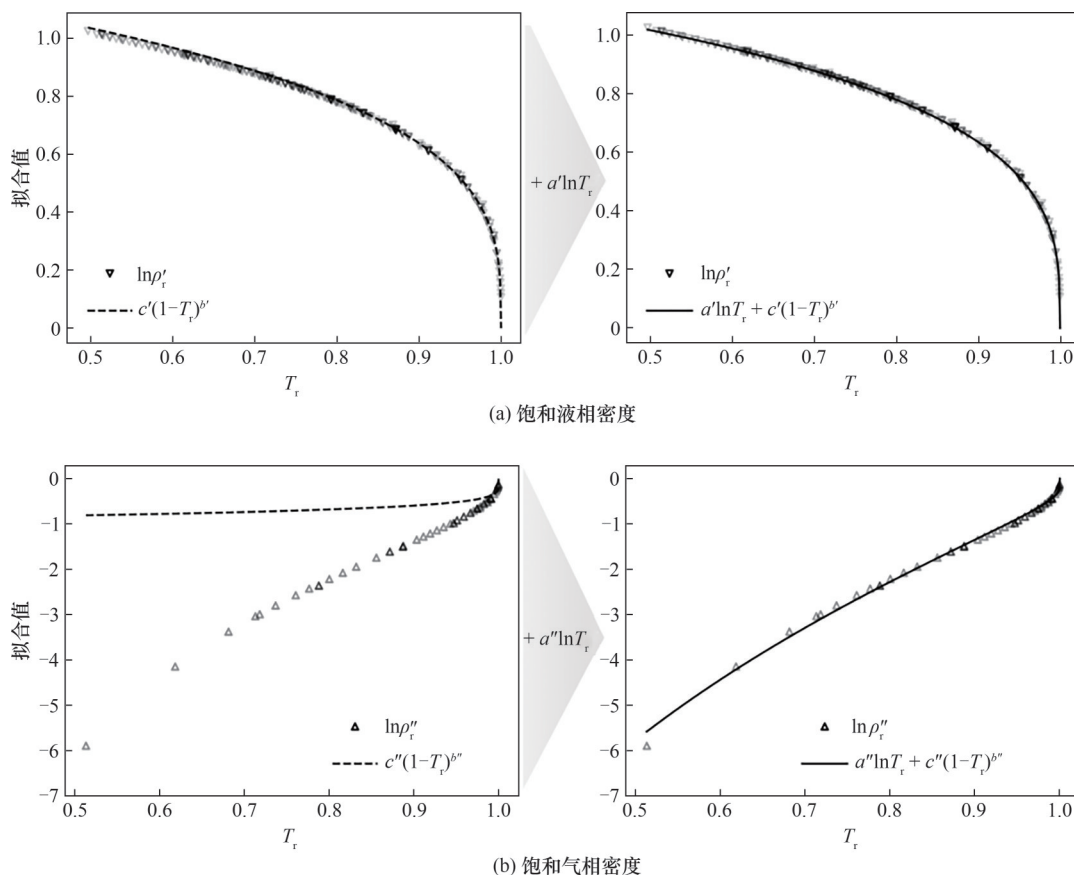


图 2 式(10)和式(11)对氮实验数据的拟合

Fig.2 The fitting of nitrogen experimental data by Eq. (10) and Eq. (11)

项无法完整描述相比  $\ln \rho'_r$  取值范围更广的  $\ln \rho''_r$ , 仅拟合了临界点附近  $\ln \rho'_r$  随  $T_r$  的剧烈变化,  $\ln T_r$  对数项作用显著拟合修正了中低温区的偏差。

## 2 实验数据、拟合目标函数及初始值

为检验饱和密度新方程形式, 基于美国国家标准技术研究院 (NIST) 的 Thermo Data Engine (TDE)<sup>[27]</sup>, 选择其中同时具有较多饱和液相和气相密度实验数据的 32 种物质, 对新方程式(10)和式(11)与 Zhang 方程式(3)和式(6)、Wagner 型方程式(4)和式(5)在实验数据关联准确度以及分别在向临界点方向外推、向三相点和临界点方向同时外推、向三相点方向外推的性能进行了分析比较。

选取的 32 种物质覆盖了量子流体、非极性流体、极性流体、缔合流体等各类流体, 物质的临界温度、临界密度如表 2 所示。同时由于 TDE 收集的实验数据精度不同且部分数据间存在着明显不一致, 因此, 在关联及外推性能分析前先对实验数据进行了清洗和筛选, 舍弃了温度超过临界温度、饱和液

相密度低于临界密度、饱和气相密度超过临界密度及相对不确定度大于 10% 的数据点, 清洗筛选后各物质有效实验点数和数据范围也如表 2 所示。

在本文中, 饱和密度的 Wagner 型方程式(4)和式(5)均选取四项拟合参数,  $t'_i$  和  $t''_i$  均选取为 Funke 等<sup>[28]</sup>对乙烷饱和液相密度关联时采取的指数 0.329、2/3、4/3、19/6 (若均选取为 Funke 等<sup>[28]</sup>对乙烷饱和气相密度关联时采取的六项参数的前四项 0.346、5/6、1、2, 或 Wagner 等<sup>[29]</sup>对水饱和气相密度关联时采取的六项参数的前四项 1/3、2/3、4/3、3, 与此效果相当, 即存在多套关联效果相当的  $t'_i$  和  $t''_i$  参数取值)。

拟合选取的目标函数 ( $S$ ) 与比较指标平均绝对偏差 (AAD) 和最大绝对偏差 (MAD) 如式(12)~式(14)所示:

$$S = \sum_i^N (\rho_{r,cal,i} - \rho_{r,exp,i})^2 \quad (12)$$

$$AAD = \frac{\sum_i^N |\rho_{r,cal,i} - \rho_{r,exp,i}|}{N} \quad (13)$$

$$MAD = \text{Max} (|\rho_{r,cal,i} - \rho_{r,exp,i}|) \quad (14)$$

式中,  $N$  为参与拟合的有效实验数据点, 下角标

表2 所研究物质的临界温度( $T_c$ )、临界密度( $\rho_c$ )及实验数据信息(数量( $N$ )、对比温度( $T_r$ )范围、对比密度( $\rho'_r$ 或 $\rho''_r$ )范围及其平均不确定度( $u_{ave}(\rho'_r$ 或 $\rho''_r)$ ))

Table 2 The critical temperature ( $T_c$ ), critical density ( $\rho_c$ ) and information on experimental data (number ( $N$ ), reduced temperature ( $T_r$ ) range, reduced density ( $\rho'_r$  or  $\rho''_r$ ) range and average uncertainty of reduced density  $u_{ave}(\rho'_r$  or  $\rho''_r)$ ) of the studied substance

物质	$T_c/K$	$\rho_c/(kg/m^3)$	$\rho'_r$			$\rho''_r$				
			$N$	$T_r$ 范围	$1/\rho'_r$ 范围	$u_{ave}(\rho'_r)$	$N$	$T_r$ 范围	$\rho''_r$ 范围	$u_{ave}(\rho''_r)$
氖(Neon)	44.4	486.31	36	0.555~1.0	0.39~0.984	0.062	51	0.567~1.0	0.011~0.884	0.015
氩(Argon)	150.687	535.60	234	0.557~1.0	0.377~0.999	0.108	100	0.557~1.0	0.008~0.99	0.056
氙(Krypton)	209.48	909.21	75	0.553~1.0	0.371~0.947	0.016	17	0.601~0.999	0.015~0.888	0.001
氙(Xenon)	289.733	1102.86	94	0.557~1.0	0.37~0.998	0.005	43	0.712~1.0	0.053~0.99	0.048
甲烷(Methane)	190.564	162.66	348	0.466~1.0	0.358~0.939	0.006	102	0.478~1.0	0.002~0.955	0.001
氧气(Oxygen)	154.581	436.14	317	0.352~1.0	0.333~0.945	0.059	194	0.352~1.0	0.0~0.945	0.015
氮气(Nitrogen)	126.192	313.30	270	0.496~1.0	0.359~0.898	0.019	56	0.513~1.0	0.003~0.888	0.001
一氧化碳 (Carbon monoxide)	132.86	303.91	57	0.513~0.995	0.359~0.72	0.003	56	0.513~0.998	0.003~0.837	0.001
乙烯(Ethene)	282.35	214.24	221	0.368~1.0	0.327~0.916	0.010	81	0.561~1.0	0.005~0.928	0.003
乙炔(Ethylene)	282.35	214.24	221	0.368~1.0	0.327~0.916	0.010	81	0.561~1.0	0.005~0.928	0.003
乙烷(Ethane)	305.322	206.18	437	0.291~1.0	0.316~0.993	0.058	126	0.605~1.0	0.01~0.965	0.007
丙烯(Propylene)	364.211	229.63	135	0.256~1.0	0.302~0.849	0.038	50	0.632~1.0	0.012~0.839	0.001
丙烷(Propane)	369.89	220.48	385	0.234~1.0	0.301~0.984	0.010	99	0.622~1.0	0.01~0.9	0.003
异丁烷(Isobutane)	407.81	225.50	262	0.282~1.0	0.305~0.983	0.012	53	0.638~1.0	0.012~1.0	0.011
新戊烷(Neopentane)	433.74	235.93	94	0.592~0.999	0.374~0.851	0.037	44	0.791~0.999	0.074~0.795	0.001
正丁烷( <i>n</i> -Butane)	425.125	228.00	359	0.209~1.0	0.293~0.887	0.005	125	0.317~1.0	0.0~0.874	0.001
苯(Benzene)	562.02	304.71	548	0.486~0.999	0.338~0.911	0.042	140	0.513~0.999	0.001~0.88	0.007
六氟化硫 (Sulfur hexafluoride)	318.7232	742.30	64	0.703~1.0	0.403~0.988	0.003	56	0.703~1.0	0.027~1.0	0.001
二氧化碳(Carbon dioxide)	304.1282	467.60	170	0.714~1.0	0.397~0.93	0.025	133	0.714~1.0	0.03~0.915	0.011
2,3-二甲基丁烷 (2,3-Dimethylbutane)	500.6	241.29	69	0.546~0.999	0.355~0.813	0.009	55	0.645~0.999	0.011~0.767	0.003
正戊烷( <i>n</i> -Pentane)	469.7	231.60	250	0.317~1.0	0.306~0.923	0.020	79	0.645~1.0	0.011~0.925	0.008
二氧化硫(Sulfur dioxide)	430.64	517.51	66	0.518~1.0	0.332~0.872	0.006	38	0.651~0.999	0.012~0.884	0.000
三氟甲烷 (Trifluoromethane)	299	522.40	194	0.417~1.0	0.311~0.994	0.006	50	0.793~1.0	0.066~0.909	0.001
甲苯(Toluene)	591.75	291.99	278	0.313~0.994	0.305~0.706	0.029	39	0.504~1.0	0.0~0.92	0.002
1,1-二氟乙烷 (1,1-Difluoroethane)	386.43	368.33	129	0.406~1.0	0.31~0.985	0.015	70	0.705~1.0	0.017~0.982	0.005
二氟甲烷 (Difluoromethane)	351.25	424.80	184	0.395~1.0	0.299~0.911	0.012	69	0.72~1.0	0.027~0.877	0.009
正己烷( <i>n</i> -Hexane)	507.82	233.19	97	0.361~0.999	0.31~0.809	0.013	21	0.656~0.999	0.011~0.775	0.007
异辛烷(Isooctane)	544	242.16	111	0.428~1.0	0.327~0.997	0.011	42	0.535~0.997	0.001~0.722	0.003
丙酮(Acetone)	508.1	272.97	128	0.361~0.998	0.3~0.834	0.049	30	0.537~0.997	0.001~0.741	0.010
正庚烷( <i>n</i> -Heptane)	540.2	233.47	195	0.342~1.0	0.302~0.949	0.018	52	0.635~1.0	0.006~0.994	0.014
正辛烷( <i>n</i> -Octane)	568.74	232.00	124	0.427~1.0	0.312~0.999	0.011	71	0.691~1.0	0.014~0.97	0.003
甲醇(Methanol)	513.38	281.50	258	0.4~0.999	0.322~0.997	0.016	45	0.581~0.999	0.001~0.976	0.007

中 cal 表示关联方程计算值,exp 表示实验值。拟合方法采用最小二乘法和改进的 Levenberg-Marquardt 算法<sup>[30]</sup>。同时与 Forero 等<sup>[31]</sup>对饱和蒸气压拟合时的

发现相似,参数初始值选取将对方程的关联及外推性能具有较大影响,尤其在缺少实验数据时,因此,通过多次尝试后,对各方程参数拟合初始值选取为

32种物质拟合参数的平均值,对于 $\rho'_r$ ,新方程式(10)的 $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$ 参数初始值取为0.04、0.30、1.34, Wagner型方程式(4)的 $n'_1$ 、 $n'_2$ 、 $n'_3$ 、 $n'_4$ 参数初始值为1.62、-0.39、0.01、0.23, Zhang方程式(3)的 $A'$ 、 $B'$ 、 $\beta'$ 参数初始值取为0.57、2.07、0.36, 对于 $\rho''_r$ ,新方程式(11)的 $a''$ 、 $b''$ 、 $c''$ 参数初始值选取为5.23、0.36、2.44, Wagner型方程式(5)的 $n''_1$ 、 $n''_2$ 、 $n''_3$ 、 $n''_4$ 参数初始值选取为-1.55、-2.88、-3.66、-25.86, 而 Zhang方程式(6)的 $A''$ 、 $B''$ 、 $\beta''$ 参数初始值选取为-1.29、-2.11、0.36。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 全区域关联效果比较

各方程对实验数据的关联效果如表3、图3所示,表3为各方程对32种物质实验数据偏差的统计平均值,图3为各方程对所有物质实验数据的绝对偏差分布图。

对于全区域实验数据关联,在 $\rho'_r$ 上,本文新方程式(10)稍劣于 Zhang方程与 Wagner型方程,但关联偏差量级相当,32种物质平均的AAD和MAD分别小于0.01、0.09,小于32种物质平均的实验数据平均不确定度0.02与最大不确定度0.12,关联准确;在 $\rho''_r$ 上,在所有物质平均的AAD和MAD上新方程式(11)要略优于 Zhang方程,稍劣于 Wagner型方程,但同样小于32种物质平均的实验数据平均不确定度

0.01与最大不确定度0.05,同时在 $\rho'_r$ 上各方程平均绝对偏差和相比 $\rho'_r$ 更小是因为 $\rho'_r$ 本身更小。图4以二氧化碳、1,1,2-三氟三氯乙烷为例具体展示了各方程的关联效果,新方程式(10)和式(11)与实验数据符合准确,与 Wagner型方程和 Zhang方程基本相当,同时其中不属于表2的1,1,2-三氟三氯乙烷验证了拟合初值的适用性并不限于表2。

此外, Wagner型方程对饱和和密度关联效果最佳是因为 Wagner型方程具有四项拟合参数,相比三项拟合参数的 Zhang方程与新方程式(10)和式(11)在数据关联上更具优势,而 Zhang方程与本文新方程式(10)和式(11)得益于选取的方程形式符合饱和和密度物性规律,故在偏差量级上与 Wagner型方程大致相当,这与此前对饱和蒸气压研究的发现一致<sup>[25]</sup>。

#### 3.2 无参数约束下方程外推性能比较

外推分析参考 Zhang等<sup>[19]</sup>的方式:先在 $T_{tr} \sim 0.7$ 、 $0.8 \sim 0.9$ 、 $0.9 \sim 1$ 三个子区间拟合(数据不足时依次扩展至 $T_{tr} \sim 0.75$ 、 $0.75 \sim 0.95$ 和 $0.85 \sim 1$ ),再分别向临界点、同时向三相点和临界点、向三相点方向外推,并与表2全部有效实验数据对比,结果汇总于表3。

如表3所示,在无任何参数限制性条件约束下,新方程式(10)和式(11)外推性能明显优于 Wagner型方程,在除向饱和液相密度三相点方向外推的其他情况中优于或相当于 Zhang方程,表现出稳定的外推趋势与准确性,体现了方程形式的合理性及其作为

表3 各方程关联及外推性能比较

Table 3 Comparison of correlation and extrapolation performance of various equations

拟合数据范围	相态	100·OAAD <sup>①</sup>				100·OMAD <sup>②</sup>			
		Zhang	Wagner	式(10)和式(11)	式(10)和式(11) (固定参数) <sup>③</sup>	Zhang	Wagner	式(10)和式(11)	式(10)和式(11) (固定参数) <sup>③</sup>
关联	饱和液相	0.86	0.80	0.93	-	8.11	8.43	8.73	-
$T_{tr} < T_r \leq 1$	饱和气相	0.78	0.63	0.72	-	5.63	5.08	4.99	-
向临界点方向外推	饱和液相	11.71(30)	6.24(31)	5.34(31)	1.34(32)	29.94(27)	18.18(31)	15.48(31)	9.15(32)
$T_{tr} < T_r \leq 0.7$	饱和气相	2.33(32)	32.24(28)	5.30(32)	1.88(32)	10.37(32)	56.84(21)	19.67(32)	7.03(32)
向三相点与临界点	饱和液相	3.55(32)	41.47(24)	5.46(32)	1.78(32)	15.12(32)	70.19(15)	27.52(32)	9.56(32)
方向同时外推	饱和气相	1.69(32)	24.29(26)	3.51(32)	1.08(32)	9.33(32)	39.00(26)	16.43(32)	6.83(32)
$0.8 < T_r \leq 0.9$									
向三相点方向外推	饱和液相	12.49(32)	87.33(7)	29.25(31)	5.73(32)	33.20(32)	95.57(3)	62.05(22)	15.13(32)
$0.9 < T_r \leq 1$	饱和气相	5.02(32)	24.15(26)	1.67(32)	0.89(32)	21.38(31)	38.63(22)	8.15(31)	5.25(32)

① 所有物质平均绝对偏差的平均值(OAAD):  $OAAD = \frac{\sum_i^M AAD_i}{M}$ ,  $M$ 为流体物质数,下同。

② 所有物质最大绝对偏差的平均值(OMAD):  $OMAD = \frac{\sum_i^M MAD_i}{M}$ 。

③ 3.3节中对新方程式(10)和式(11)采取固定部分参数后的外推性能。

注:数据后的括号代表AAD或MAD小于1的物质数,在外推效果比较中AAD或MAD超过1时取为1。

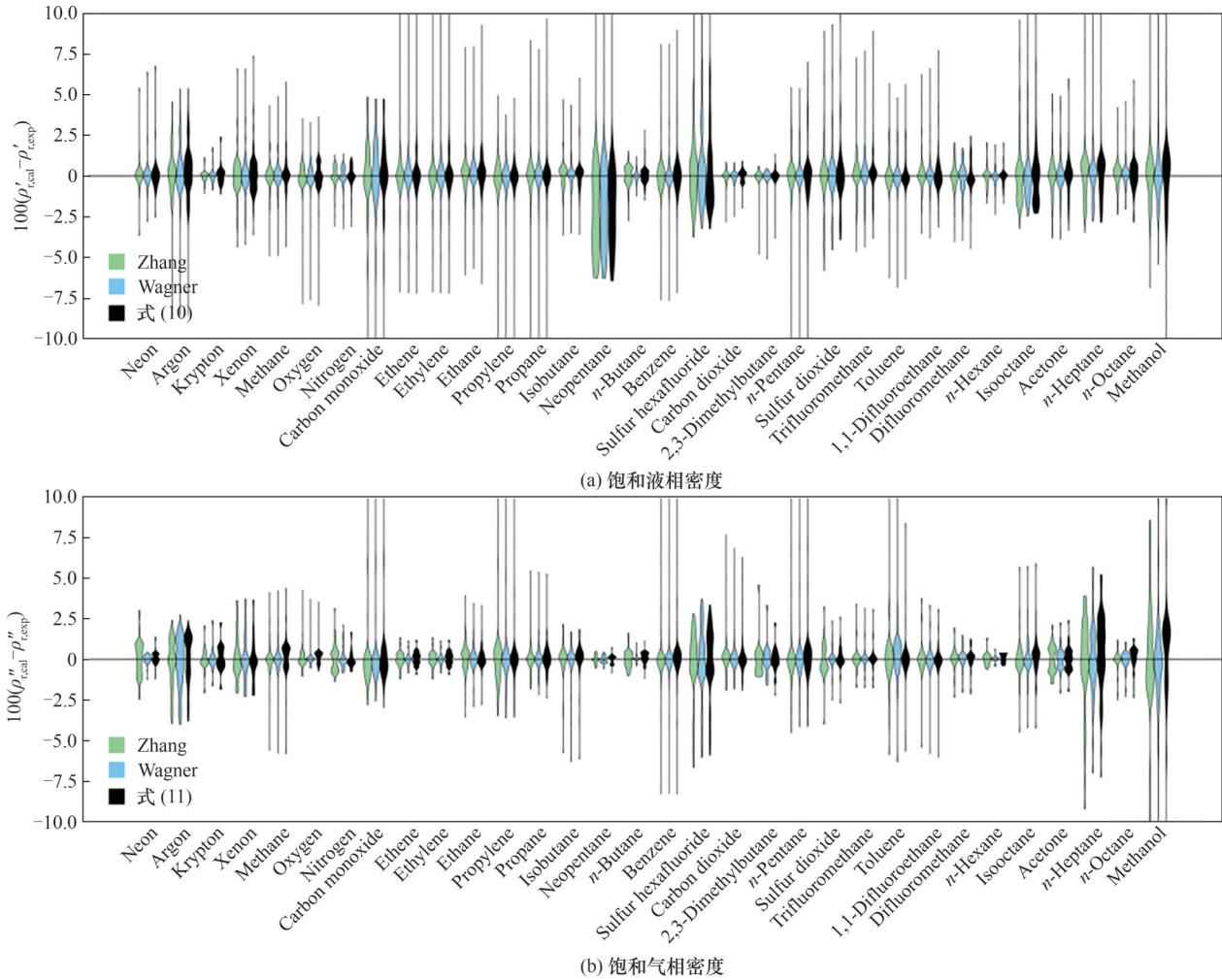


图3 式(10)和式(11)、Zhang方程和Wagner型方程对实验数据的关联偏差比较

Fig.3 Comparison of correlation bias between Eq. (10) and Eq. (11), Zhang equation and Wagner equation on experimental data

通用公式关联饱和液相密度和饱和气相密度的适用性。其中,新方程式(10)向饱和液相密度三相点方向外推性能较差是因为拟合温度区间较窄,且新方程式(10)不含Zhang方程所具有的 $T_r$ -一阶线性项,较难刻画三相点方向上饱和液相密度的线性变化关系。

图5以正戊烷、1,1,1,2-四氟乙烷、二氧化硫、二氟一氯甲烷、2,3-二甲基丁烷和六氟乙烷为例,具体展示了各方程在无参数约束条件下仅拟合红色区域数据后的外推性能(新方程式(10)与式(11)为绿色实线,多数情况下与黑色实线重合)。其中,在图5(a),(b)向临界点外推中,新方程式(10)和式(11)与Zhang方程均能较稳定外推至临界点,而Wagner型方程在 $\rho'_r$ 外推中非单调异常偏离,在 $\rho'_l$ 外推中也存在较大偏差;在图5(c),(d)同时向三相点和临界点外推时,Wagner型方程在 $\rho'_r$ 外推至三相点中出现非单调异常偏离,而新方程式(10)和式(11)与Zhang方程趋势稳定;在图5(e),(f)向三相点外推时,Wagner型方程仍

呈非单调或偏离,新方程式(10)与Zhang方程则因仅拟合局部数据而高估 $\rho'_r$ ,且Zhang方程因方程形式在仅拟合局部数据时对 $\rho'_r$ 外推出现负值。综上,在无约束拟合下Wagner型方程外推可靠性低,Zhang方程在大部分情形下外推趋势较稳定,而新方程式(10)和式(11)在各方向上外推趋势稳定,同样,不属于表2的1,1,1,2-四氟乙烷、二氟一氯甲烷和六氟乙烷进一步验证了拟合初值设置在外推时的普适性。

### 3.3 固定部分参数下方程外推性能提升

McGarry<sup>[32]</sup>在针对饱和蒸气压拟合时指出在给定参数约束性条件下拟合有助于提升方程外推性能,对饱和密度同理,由1.2节对新方程各拟合参数主要作用区域的分析,在向不同方向外推的拟合时,对新方程的部分参数固定可如表3所示有效降低外推偏差,新方程式(10)和式(11)在不同方向外推时固定参数设定如表4所示。

图5中同样展示了新方程式(10)和式(11)在固定

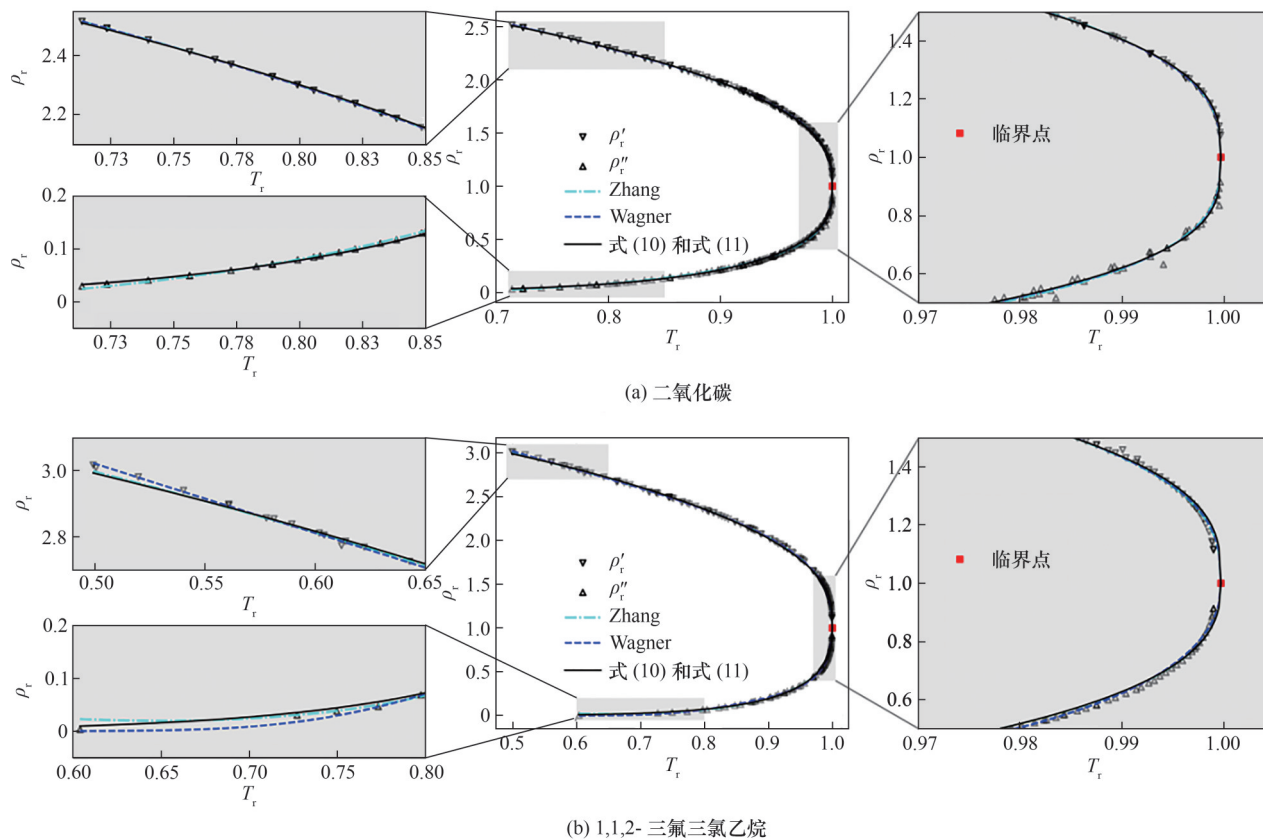


图 4 以二氧化碳和 1,1,2-三氟三氯乙烷为例的各方程关联效果比较

Fig.4 Comparison of correlation effect of various equations using carbon dioxide and 1,1,2-trifluorotrchloroethane as examples

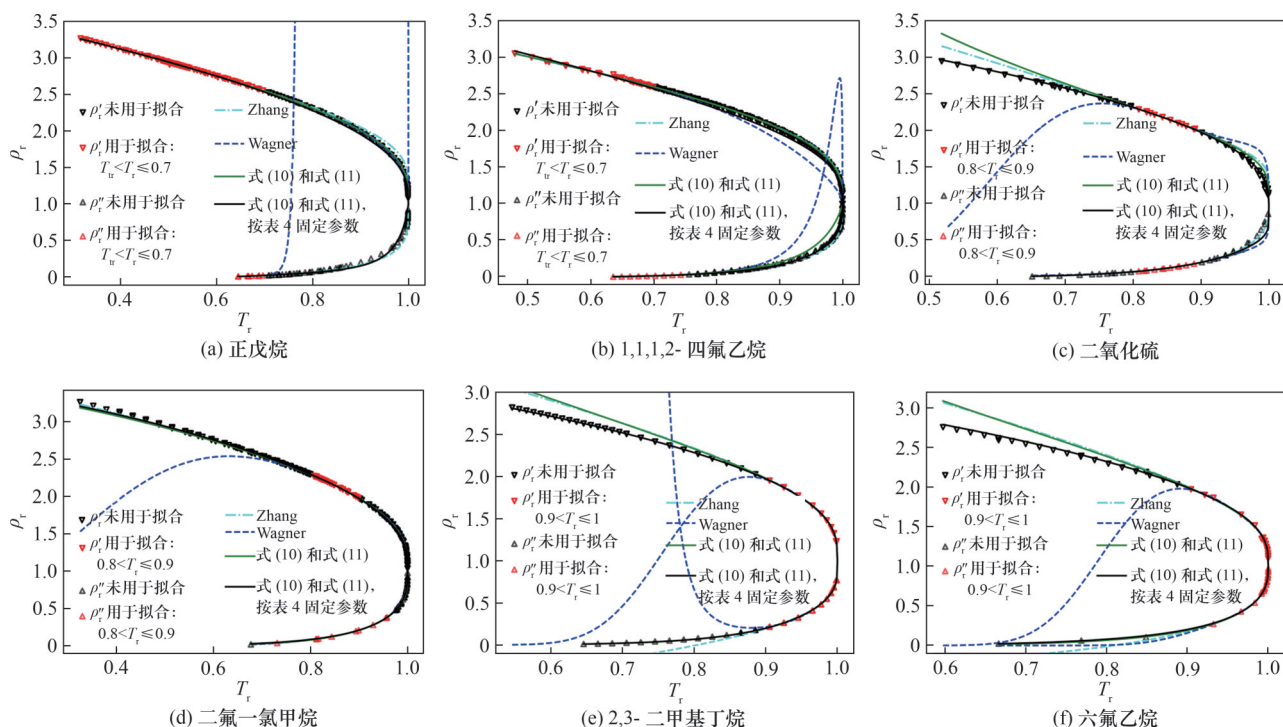


图 5 以正戊烷、1,1,1,2-四氟乙烷、二氧化硫、二氟一氯甲烷、2,3-二甲基丁烷和六氟乙烷为例的各方程外推效果比较

Fig.5 Comparison of extrapolation effects for various equations, using *n*-pentane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane, sulfur dioxide, difluorochloromethane, 2,3-dimethylbutane, and hexafluoroethane as examples

表4 式(10)和式(11)在不同方向外推时固定参数设定

Table 4 Fixed parameter settings when Eq. (10) and Eq. (11) are extrapolated in different directions

参数设定		式(10)	式(11)
拟合初始值设定 <sup>①</sup>		$a'_0=0.04, b'_0=0.30, c'_0=1.34$	$a''_0=5.23, b''_0=0.36, c''_0=2.44$
外推时 固定参数设定 <sup>②</sup>	向临界点方向外推	$b'=0.30, c'=1.34$	$b''=0.36, c''=2.44$
	向三相点与临界点方向同时外推	$a'=0.04, b'=0.30$	$a''=5.23, b''=0.36$
	向三相点方向外推	$a'=0.04$	$a''=5.23$

①拟合初始值选取为涵盖各类流体的32种物质拟合参数的平均值,  $a'_0, b'_0, c'_0, a''_0, b''_0, c''_0$  中下角标0表示拟合初始值。在完全不存在实验数据时,可采用初始值大致预测饱和密度。

②不参与拟合,拟合中仅拟合未固定的参数,依据少量实验数据拟合未固定参数可取得将所有参数固定为初始值更佳的预测效果。

部分参数后的外推效果,同未固定参数的式(10)和式(11)结果对比可以发现,在采用参数固定后,减少了新方程在拟合局部数据时的参数量,显著提升了新方程外推的准确度,方法简单有效,且不属于表2的1,1,1,2-四氟乙烷、二氟一氯甲烷和六氟乙烷也进一步验证了固定参数设置在外推时的普适性。

### 4 结 论

饱和密度是流体物质在气液相平衡时的关键热物性参数,但实验数据常因实验条件、物质特性等因素限制而离散、覆盖范围有限。本文提出了一个形式简单通用、参数有限的饱和密度关联方程,并以32种物质实验数据对本文新方程与Zhang方程、Wagner型方程比较分析后证明:(1)在关联上,新方程与Zhang方程、Wagner型方程相当,足以在实验数据不确定度范围内关联;(2)在外推上,在无参数约束下拟合局部数据后,新方程明显优于Wagner型方程,优于或相当于Zhang方程,表现出稳定的外推趋势与准确性;(3)基于方程拟合参数作用区域分析,对新方程在不同外推方向上固定部分参数后,新方程外推性能可进一步提升,表现出显著优于Zhang方程和Wagner型方程的外推趋势稳定性和准确性。

#### 符 号 说 明

$A', A''$ ——分别为Zhang方程对饱和液相密度、饱和气相密度的第一项拟合参数  
 AAD——关联式计算值与实验值平均绝对偏差  
 $a', a'', a'_0,$   
 $a''_0, a'_d$ ——分别为新方程对饱和液相密度、饱和气相密度的第一项拟合参数,新方程对饱和液相密度、饱和气相密度的第一项拟合参数的初始值,新方程对饱和液相密度倒数式的第一项拟合参数

$B', B''$ ——分别为Zhang方程对饱和液相密度、饱和气相密度的第二项拟合参数  
 $b', b'', b'_0,$   
 $b''_0, b'_d$ ——分别为新方程对饱和液相密度、饱和气相密度的第二项拟合参数,新方程对饱和液相密度倒数式的第二项拟合参数  
 $c', c'', c'_0,$   
 $c''_0, c'_d$ ——分别为新方程对饱和液相密度、饱和气相密度的第三项拟合参数,新方程对饱和液相密度倒数式的第三项拟合参数  
 MAD——关联式计算值与实验值最大绝对偏差  
 $M$ ——流体物质数量  
 $N$ ——物质有效实验数据点数量  
 $n'_1, n'_1, n'_2,$   
 $n'_3, n'_4, n'_i,$   
 $n''_1, n''_2, n''_3, n''_4$ ——分别为Wagner型方程对饱和液相密度、饱和气相密度的通用及一至四项拟合参数  
 OAAD——所有物质平均绝对偏差(AAD)的平均值  
 OMAD——所有物质最大绝对偏差(MAD)的平均值  
 $p$ ——压力, kPa  
 $p_c$ ——临界压力, kPa  
 $p_r$ ——对比压力  
 $p_s$ ——饱和蒸气压, kPa  
 $p_{tr}$ ——三相点对比压力  
 $S$ ——各关联式拟合的目标函数  
 $T$ ——温度, K  
 $T_c$ ——临界温度, K  
 $T_r$ ——对比温度  
 $T_{tr}$ ——三相点对比温度  
 $t'_i, t''_i$ ——分别为Wagner型方程对饱和液相密度、饱和气相密度的通用指数参数  
 $u_{ave}$ ——实验数据平均不确定度  
 $\beta', \beta''$ ——分别为Zhang方程对饱和液相密度、饱和气相密度的第三项拟合参数  
 $\rho', \rho''$ ——分别为饱和液相密度和饱和气相密度,  $\text{kg/m}^3$

$\rho_c$ ——临界密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$

$\rho'_l, \rho'_r$ ——分别为对比饱和液相密度和对比饱和气相密度

$\rho'_l, \rho'_g$ ——分别为三相点液相密度、三相点气相密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$

$\tau$ —— $1-T_r$

#### 上角标

'——饱和液相

"——饱和气相

#### 下角标

c——临界点

cal——关联方程计算值

d——饱和液相密度倒数式

exp——实验值

$i$ ——参数或实验数据索引

r——对比态

t——三相点

tr——三相点对比态

0——拟合初始值

### 参考文献

- Li J, Ge Z, Duan Y Y, et al. Parametric optimization and thermodynamic performance comparison of single-pressure and dual-pressure evaporation organic Rankine cycles[J]. Applied Energy, 2018, **217**: 409–421.
- Li J, Peng X Y, Yang Z, et al. Design, improvements and applications of dual-pressure evaporation organic Rankine cycles: a review[J]. Applied Energy, 2022, **311**: 118609.
- Yang F F, Yang F B, Chu Q F, et al. Thermodynamic performance limits of the organic Rankine cycle: working fluid parameterization based on corresponding states modeling[J]. Energy Conversion and Management, 2020, **217**: 113011.
- Li S H, Xu L, Liu H T, et al. Vapor pressure measurements and correlation for *cis*-1, 1, 1, 4, 4, 4-hexafluoro-2-butene (HFO-1336mzz(Z))[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, **65**(9): 4223–4229.
- An B L, Duan Y Y, Tan L S, et al. Vapor pressure of HFE 7100[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, **60**(4): 1206–1210.
- Gmehling J, Kleiber M, Kolbe B, et al. Chemical Thermodynamics for Process Simulation[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2019.
- Bergman T L, Lavine A, Incropera F P, et al. Fundamentals of Heat and Mass Transfer[M]. 7th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.
- Zhao Y X, Dong X Q, Zhong Q, et al. Modeling vapor liquid phase equilibrium for  $\text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$  using Peng–Robinson and perturbed-chain SAFT[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, **56**(25): 7384–7389.
- 徐英杰, 李鹏, 高赞军, 等. 饱和液体密度测量装置的研制与可靠性验证[J]. 工程热物学报, 2013, **34**(1): 14–18.
- Xu Y J, Li P, Gao Z J, et al. Development and stability verification of a measuring installation of saturation liquid density[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, **34**(1): 14–18.
- Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state[J]. Chemical Engineering Science, 1972, **27**(6): 1197–1203.
- Peng D Y, Robinson D B. A new two-constant equation of state[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, **15**(1): 59–64.
- Span R, Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1996, **25**(6): 1509–1596.
- 孙佳惠, 王潇然, 赵文英, 等. 立方型与PC-SAFT EoS对纯组分热力学性质预测能力的评价[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2024, **50**(6): 810–816.
- Sun J H, Wang X R, Zhao W Y, et al. Evaluation of the predictive capability of cubic and PC-SAFT EoS for the thermodynamic properties of pure components[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2024, **50**(6): 810–816.
- Kud A, Coquelet C, Maixner S. A new semi-empirical model for saturated vapor density of pure compounds[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, **65**(2): 577–590.
- Rowlinson J S, Widom B. Molecular Theory of Capillarity[M]. Chelmsford: Courier Corporation, 2013.
- Cailletet L, Mathias E. Recherches sur les densités des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées[J]. Journal de Physique Théorique et Appliquée, 1886, **5**(1): 549–564.
- Cailletet, Mathias. Recherches sur la densité de l'acide sulfureux à l'état de liquide et de vapeur saturée[J]. Journal de Physique Théorique et Appliquée, 1887, **6**(1): 414–426.
- Campbell S W, Thodos G. Saturated liquid densities of polar and nonpolar pure substances[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1984, **23**(4): 500–510.
- Zhang H Y, Gao B, Li H Y, et al. Saturated liquid density equation for pure refrigerants including CFCs, HCFCs, HFCs, HCs, HFOs, HFEs, PFAs and ISs based on the scaling law and the law of rectilinear diameter[J]. International Journal of Refrigeration, 2018, **87**: 65–77.
- Kleinrahm R, Wagner W. Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve of methane[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1986, **18**(8): 739–760.
- Wagner W. New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations[J]. Cryogenics, 1973, **13**(8): 470–482.
- Barile R G, Thodos G. Saturated vapor and liquid densities of pure substances[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1965, **43**(3): 137–142.
- Ambrose D, Walton J. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols[J]. Pure and Applied Chemistry, 1989, **61**(8): 1395–1403.
- Wu J T, Liu Z G. An accurate vapor pressure equation with good extrapolation characteristics[J]. International Journal of Thermophysics, 2005, **26**(3): 767–784.
- 卿康, 汪尔奇, 杨震, 等. 可准确外推的三参数饱和蒸气压新方程[J]. 计量学报, 2025, **46**(4): 482–490.
- Qing K, Wang E Q, Yang Z, et al. A new three parameters vapor pressure equation with high-precision fitting and accurate extrapolation ability for the entire region[J]. Acta Metrologica

- Sinica, 2025, **46**(4): 482–490.
- [26] Velasco S, White J A, Srinivasan K, et al. Waring and riedel functions for the liquid–vapor coexistence curve[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(7): 3197–3202.
- [27] Diky V, Muzny C D, Smolyanitsky A Y, et al. ThermoData Engine (TDE) Version 10.1 (Pure Compounds, Binary Mixtures, Ternary Mixtures, and Chemical Reactions): NIST Standard Reference Database 103b. 2016.
- [28] Funke M, Kleinrahm R, Wagner W. Measurement and correlation of the  $(p, \rho, T)$  relation of ethane (II): Saturated–liquid and saturated–vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2002, **34**(12): 2017–2039.
- [29] Wagner W, Pruss A. International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revised according to the international temperature scale of 1990. Addendum to J. Phys. Chem. Ref. Data **16**, 893 (1987) [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1993, **22**(3): 783–787.
- [30] Garbow B S, Hillstom K E, More J J. Implementation guide for MINPACK-1 [Package of Fortran subprograms for solution of systems of nonlinear equations][R]. Argonne National Lab., 1980.
- [31] Forero G L A, Velásquez J J A. Wagner liquid–vapour pressure equation constants from a simple methodology[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2011, **43**(8): 1235–1251.
- [32] McGarry J. Correlation and prediction of the vapor pressures of pure liquids over large pressure ranges[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1983, **22**(2): 313–322.